

ELECTROCHROMIC ELEMENT

Patent Number: JP4328723
Publication date: 1992-11-17
Inventor(s): KOSEKI KEIICHI; others: 03
Applicant(s): TONEN CORP
Requested Patent: ☐ JP4328723
Application Number: JP19910098772 19910430
Priority Number(s):
IPC Classification: G02F1/15; G02F1/161
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain the electrochromic element which prevents the penetration of a radiation curing adhesive onto an electrochromic(EC) electrode and has excellent durability by using the above-mentioned adhesive for sealing.
CONSTITUTION: A microporous film of polyethylene which is impregnated with an electrolyte soln. prepd. by dissolving lithium trifluoromethane sulfonate as an electrolyte into polyethylene glycol monoethr is used as a solid electrolyte thin film 11. The film of WO₃ is formed on the transparent electrode 13 formed on a transparent glass substrate as the EC electrode 14 and a counter electrode 16 is formed by forming the film of the transparent electrode on the glass substrate 15. The solid electrolyte thin film 11 is crimped between the glass substrates 12 and 15 and the circumference is sealed with the urethane acrylate adhesive having good affinity to the respective constituting electrode layers and the electrolyte film. The curing time is shortened in this way.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-328723

(43)Date of publication of application : 17.11.1992

(51)Int.Cl.

G02F 1/15

G02F 1/161

(21)Application number : 03-098772

(71)Applicant : TONEN CORP

(22)Date of filing : 30.04.1991

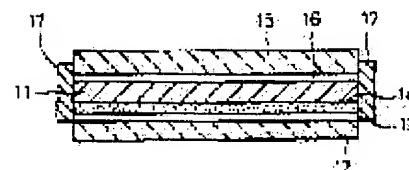
(72)Inventor : KOSEKI KEIICHI
SAKURADA SATOSHI
IZUMI TAKAYUKI
MUKODA KUMIKO

(54) ELECTROCHROMIC ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the electrochromic element which prevents the penetration of a radiation curing adhesive onto an electrochromic (EC) electrode and has excellent durability by using the above-mentioned adhesive for sealing.

CONSTITUTION: A microporous film of polyethylene which is impregnated with an electrolyte soln. prepd. by dissolving lithium trifluoromethane sulfonate as an electrolyte into polyethylene glycol monoethr is used as a solid electrolyte thin film 11. The film of WO₃ is formed on the transparent electrode 13 formed on a transparent glass substrate as the EC electrode 14 and a counter electrode 16 is formed by forming the film of the transparent electrode on the glass substrate 15. The solid electrolyte thin film 11 is crimped between the glass substrates 12 and 15 and the circumference is sealed with the urethane acrylate adhesive having good affinity to the respective constituting electrode layers and the electrolyte film. The curing time is shortened in this way.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J.P.)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-328723

(43) 公開日 平成4年(1992)11月17日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/15	5 0 7	8807-2K		
1/161		8807-2K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-98772

(22) 出願日 平成3年(1991)4月30日

(71) 出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(72) 発明者 古関 恵一

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 桜田 智

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 泉 孝幸

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(74) 復代理人 弁理士 青木 朗 (外4名)

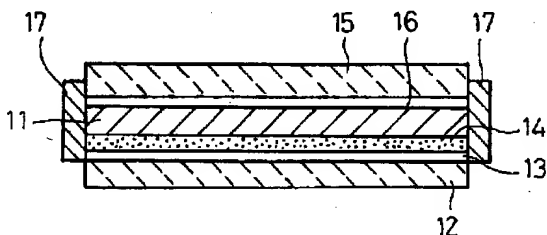
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロクロミック素子

(57) 【要約】

【目的】 封止用接着剤が硬化中にエレクトロクロミック電極にしみ込んで動作不能になることを防止する、また、接着剤(封止)の耐久性を向上させる。

【構成】 固体高分子多孔性薄膜の空孔中にイオン導電体を充填してなる電解質薄膜を電解質として用い、該電解質薄膜をエレクトロクロミック電極を表面に形成した透明基板の間に挟持し、封止して成るエレクトロクロミック素子において、前記封止に紫外線硬化接着剤が用いられていることを特徴とするエレクトロクロミック素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子多孔性薄膜の空孔中にイオン導電体を充填してなる電解質薄膜を電解質として用い、該電解質薄膜をエレクトロクロミック電極を表面に形成した透明基板の間に挟持し、封止して成るエレクトロクロミック素子において、前記封止に放射線硬化接着剤が用いられていることを特徴とするエレクトロクロミック素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はエレクトロクロミック素子に係り、より詳しく述べると固体高分子多孔性薄膜の空孔中に電解質を充填してなる電解質薄膜を用いたエレクトロクロミック素子の封止技術に関する。

【0002】

【従来の技術】 電圧によって物質の色が可逆的に変化するエレクトロクロミック（EC）現象を応用した素子に関心が高まっている。エレクトロクロミック素子（ECD）は明るく見やすい、大面積表示が可能である、メモリー性がある（消費電力が少ない）などの特性を有し、このような特徴を活かした応用として、株価表示、メッセージボード、案内板などの大型表示板、また自動車の防眩ミラー、調光ガラス（窓）、サングラスなどの調光素子がある。

【0003】 ECDの構造はエレクトロクロミック電極（W₀）と対極の間に電解質を配置して成り、両電極間に電圧を印加するとW₀が電解質からのイオンと電源からの電子でカソード還元されて着色するものである。対極は、これもエレクトロクロミック電極で構成して着色表示に利用することもできる。また、エレクトロクロミック電極（W₀）と対極の間に電解質を封止するパネルは、一般的に、エポキシ接着剤を用いて作成されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、実際にエポキシ接着剤を用いてエレクトロクロミック素子を作成してみたところ、エポキシ接着剤は硬化時間が約30分と長いために、その間にエレクトロクロミック電極上へしみ込んでしまい、その接着剤で覆われた電極面ではエレクトロクロミック素子として動作しなくなった。これは、エレクトロクロミック素子が電極反応を利用する電流素子であるためであり、液晶パネルのように電極素子では問題にならないことである。

【0005】 また、エレクトロクロミック素子は、エレクトロクロミック窓の如く屋外で 사용되는場合が多いが、エポキシ接着剤は耐光性に必ずしも優れず、耐久性が充分でないという問題もある。そこで、本発明は、このような問題を解決し、接着剤のエレクトロクロミック電極上へのしみ込みを防止した、かつ耐久性に優れたエレクトロクロミック素子を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記目的を達成するために、固体高分子多孔性薄膜の空孔中にイオン導電体を充填してなる電解質薄膜を電解質として用い、該電解質薄膜をエレクトロクロミック電極を表面に形成した透明基板の間に挟持し、封止して成るエレクトロクロミック素子において、前記封止に放射線硬化接着剤が用いられていることを特徴とするエレクトロクロミック素子を提供する。

【0007】 本発明に用いられる電解質は、固体高分子多孔性薄膜の空孔中にイオン導電体を充電してなる電解質薄膜からなる。この電解質薄膜は全体としては固体として取扱うことができ、液漏れの心配がなく、しかもイオン導電性に優れることができる。また、薄膜化が可能である。このような固体高分子多孔性薄膜としては、膜厚が0.1 μm～50 μm、空孔率が40%～90%、破断強度が200kg/cm²以上、平均貫通孔径が0.001 μm～1.0 μmのものが好ましく使用される。

【0008】 薄膜の厚さは一般に0.1 μm～50 μmであり、好ましくは0.1 μm～25 μmである。厚さが0.1 μm未満では支持膜としての機械的強度の低下および取り扱い性の面から実用に供することが難しい。一方、50 μmを超える場合に実効抵抗を低く抑えるという観点から好ましくない。多孔性薄膜の空孔率は、40%～90%とするのがよく、好ましくは60%～90%の範囲である。空孔率が40%未満では電解質としてのイオン導電性が不十分となり、一方90%を超えると支持膜としての機能的強度が小さくなり実用に供することが難しい。

【0009】 平均貫通孔径は、空孔中にイオン導電体を固定化できればよいが、一般に0.001 μm～1.0 μmである。好ましい平均貫通孔径は高分子膜の材質や孔の形状にもよる。高分子膜の破断強度は一般に200kg/cm²以上、より好ましくは500kg/cm²以上を有することにより支持膜としての実用化に好適である。本発明に用いる多孔性薄膜は上記のようなイオン導電体の支持体としての機能を持ち、機械的強度のすぐれた高分子材料からなる。

【0010】 化学的安定性の観点から、例えばポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンを用いることができるが、本発明の多孔構造の設計や薄膜化と機械的強度の両立の容易さの観点から好適な高分子材料の1例は、特に重量平均分子量が5×10⁵以上のポリオレフィンである。すなわち、オレフィンの単独重合体または共重合体の、結晶性の線状ポリオレフィンで、その重量平均分子量が5×10⁵以上、好ましくは1×10⁵～1×10⁷のものである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブデン-1、ポリ4-メチルペンテン-1などがあげられる。これらのうちでは重量平均分子量が5×10⁵以上のポリエチレンまたはポリプロピレンが好ましい。ポリオレフィンの重量平均分子量は、得られる透過

膜の機械的強度に影響する。超高分子量ポリオレフィン
は、超延伸により極薄で高強度の製膜を可能とし、実効
抵抗の低い高イオン導電性薄膜の支持体とする。重量平
均分子量が 5×10^5 未満のポリオレフィンを同時に用い
ることができるが、重量平均分子量が 5×10^5 以上のポ
リオレフィンを含まない系では、超延伸による極薄高強
度の膜が得られない。上記のような多孔性薄膜は次のよ
うな方法で製造できる。超高分子量ポリオレフィンを流
動パラフィンのような溶媒中に1重量%~15重量%を加
熱溶解して均一な溶液とする。この溶液からシートを形
成し、急冷してゲル状シートとする。このゲル状シート
中に含まれる溶媒量を、塩化メチレンのような揮発性溶
剤で抽出処理して10重量%~90重量%とする。このゲル
状シートをポリオレフィンの融点以下の温度で加熱し、
面倍率で10倍以上に延伸する。この延伸膜中に含まれる
溶媒を、塩化メチレンのような揮発性溶剤で抽出除去し
た後に乾燥する。

【0011】別の好適な高分子材料の例はポリカーボネ
ートで、この場合の固体高分子多孔性薄膜はポリカーボ
ネート薄膜に対し原子炉中で荷電粒子を照射し、荷電粒
子が通過した飛跡をアルカリエッチングして孔を形成す
る方法で作製することもできる。このような薄膜は例え
ばニュークリポアー・メンブレンとしてポリカーボネ
ート及びポリエステル製品が上市されている。

【0012】そのほか、ポリエステル、ポリメタアクリ
レート、ポリアセタール、ポリ塩化ビニリデン、テトラ
フルオロポリエチレン等を用いることができる。本発明
で用いるイオン導電体としてはアルカリ金属塩またはプ
ロトン酸と、ポリエーテル、ポリエステル、ポリイミン
等の極性高分子との複合体、あるいはこれらの高分子を
セグメントとして含有する網目状、又は架橋状高分子と
の複合体を用いることができる。ポリエーテル、例えば
ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコー
ルあるいはそれらの共重合体は分子量および重合度の異
なる液状および粉末状の試薬が市販されており、簡便に
用いることができる。すなわち、ポリエチレングリコー
ル、ポリエチレングリコール・モノエーテル、ポリエチ
レングリコール・ジエーテル、ポリプロピレングリコー
ル、ポリプロピレングリコール・モノエーテル、ポリプ
ロピレングリコール・ジエーテル等のポリエーテル類、
またはこれらのポリエーテル類の共重合体であるポリ
(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコール、ポリ
(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコール・
モノエーテル、またはポリ(オキシエチレン・オキシプ
ロピレン)グリコール・ジエーテル、これらのポリオキ
シアルキレン類と、エチレンジアミンとの縮合物、りん
酸エステルや飽和脂肪酸または芳香族エステル等を用い
ることができる。さらにポリエチレングリコールとジアル
キルシロキサンの共重合体(例えば、成瀬ら、Polymer
preprints, Japan Vol. 34, No. 7, 2021 ~ 2024(198

5)、および特開昭60-217263号公報)、ポリエチレング
リコールと無水マレイン酸の共重合体(例えばC. C. Lee
ら、Polymer, 1982, Vol. 23 May 681~689)、およびポ
リエチレングリコールのモノメチルエーテルとメタクリ
ル酸との共重合体(例えば、N. Kobayashiら、J. Physic
al Chemistry, Vol. 89, No. 6, 987~991(1985))はそれ
ぞれアルカリ金属イオンとの複合体を形成し、室温での
イオン伝導度が $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であることが知られ
ており、本発明に有用な薄膜電解質を構成する材料とし
て好適である。

【0013】上記のポリエーテル類は分子量150以上の
低分量のものであってよく、また上記高分子にはプロピ
レンカーボネート、γ-ブチロラクトン、エチレンカー
ボネート、メチルフラン、ジメトキシエタン、ジオキサ
ラン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチル
ホルムアミド、ジメチルサルホキシド、メチルテトラヒ
ドロフラン、スルホラン、メチルチオフェン、メチルチ
アゾール、エトキシメトキシエタンの1種またはそれ以上
の溶媒を加えて用いてもよい。

【0014】これらの高分子化合物と複合体を形成する
ものとしては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属塩
またはプロトン酸を用いることができる。陰イオンとし
てはハロゲンイオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イ
オン、トリフッ化メタンスルホン酸イオン、ホウフッ化
イオン等がある。フッ化リチウム(LiF)、ヨウ化ナトリ
ウム(NaI)、ヨウ化リチウム(LiI)、過塩素酸リチウム
(LiClO₄)、チオシアン酸ナトリウム(NaSCN)、トリフ
ッ化メタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、ホウフッ
化リチウム(LiBF₄)、ヘキサフッ化りん酸リチウム(Li
PF₆)、りん酸(H₃PO₄)、硫酸(H₂SO₄)、トリフッ化メ
タンスルホン酸、テトラフッ化エチレンスルホン酸 C₂F₄
(SO₃H)₂、ヘキサフッ化ブタンスルホン酸 C₄F₆(SO₃H)
4、などを具体例として挙げるることができる。

【0015】高分子薄膜中にイオン導電体を充填する方
法としては、①溶媒に溶解させたイオン導電体、または
溶媒中にゾル状またはゲル状に微分散させたイオン導電
体を固体高分子多孔性薄膜に含浸させるか、塗布または
スプレーした後溶剤を除去する、②多孔性薄膜の製造工
程でイオン導電体の溶液または、そのゾルまたはゲル状
の分散溶液を混合した後製膜する、③イオン導電体の単
量体や可溶性プレカーサーを固体高分子多孔性薄膜に含
浸させるか、塗布またはスプレーした後、空孔内で反応
させる、等の方法を用いることができる。

【0016】本発明のエレクトロクロミック素子の封止
構造は特に限定されず、例えば、図1~3の如き構造で
することができる。図1については後の実施例で詳しく
説明するが、図2は電解質薄膜1をガラス電極2、3で
挟持するに当り、周囲にポリエチレンテレフタレート
(PET)フィルム等からなるスペーサ4を配置して接
着5した構造、図3は本発明の固体電解質薄膜1が薄い

ことを考慮して、ガラス電極2、3のうち一方について封止部材6を用い側面で封止した構造である。

【0017】このような構造の素子の封止用接着剤として本発明は放射線硬化接着剤としては紫外線硬化接着剤が好ましく用いられる。紫外線硬化接着剤としては、重合性オリゴマーに反応性希釈剤、共重合開始剤、添加剤、有機溶剤等を加えたものである。重合性オリゴマーとしてポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、シリコンアクリレート等があり、反応性希釈剤として、N-ビニル-2-ピロリドン、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートあるいは1-6-ヘキサジオールジアクリレート、1-3-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、等がある。これらは組成物の粘度コントロール、密着性、柔軟性向上に用いられる。

【0018】光重合開始剤としては、イソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル等のベンゾインエーテル系、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジメチルケタール等のケタール系、2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノンなどのアセトフェノン系、ベンゾフェノン系、o-ベンゾイル安息香酸メチルなどのベンゾフェノン系、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン系が用い得る。

【0019】接着剤の粘度は、エレクトロクロミック電極面への侵入を防ぐために7000~50000センチストークス、より好ましくは10000~45000センチストークスであることが好ましい。接着剤の適用硬化は可視光・紫外光等で行なう。ランプは高圧水銀ランプ(254, 313, 365, 405nm)、超高圧水銀灯(250~600nm)、メタルハライドランプ(250~600nm)、キセノンランプ(300~110nm)、紫外線蛍光灯(300~400nm)などがあるが、他にエキシマーレーザー(XeCl, XeF, KrF)を用いることもできる。可視光のみで硬化する場合はネオンヘリウムレーザー等も用いる。

【0020】なお、エレクトロクロミック素子の電極は還元着色するカソードイック材料と酸化着色するアノードイック材料の2種類ある。代表的な還元着色材である WO_3 では、 WO_3 は電解質からの H^+ (Li^+)と電源からの電子が注入されると WO_3 (無色) $+xH^+ + xe^- = H_xWO_3$ (青色)の反応を行なう。この反応は可逆的であるが、 H_xWO_3 の状態では電源回路を開放すると、青色(還元状

態)は長時間保持される。還元着色材としては WO_3 のほか、 IrO_3 , MoO_3 , MoS_2 , V_2O_5 , $MgWO_4$, Nb_2O_5 , TiO_2 , $W_4O_{13}(C_2O_4)_2$ などを用いることもできる。EC電極は500~1500Å程度の厚さであるが、これは透明導電膜上に形成する。

【0021】透明導電膜は集電電極であり、酸化インジウム錫(ITO)、酸化錫などで形成する。厚さは1000~2000Åが一般的である。透明導電膜はガラス板等の透明基板上に形成する。また、対極には $H_2 \cdot O_2$ の発生が少なく、電気化学的酸化還元反応に対して可逆性のよい、電気容量の大きい材料が用いられる。具体的にはカーボン、遷移金属化合物とカーボンとの複合材または金属酸化物とカーボンの複合材などがある。対極の厚さは1000Å~10μm程度である。

【0022】EC電極と対極との間に電源から電圧を印加するが、 WO_3 に還元時には負の電圧をかけ、電圧は1.3~2.8V程度である。また、対極側にもEC電極(電極II)を配することができ、電極I(WO_3)の還元着色に加えて、電極IIに酸化着色型の電極材料、例えば IrO_3 などを用いると、着色効率の高いECDを作製できる。また、電極IIにも結晶状態の異なる WO_3 を用いてもよい。または NiO , CoO , プリシアンブルー、ポリアニリンなどが用いられる。

【0023】

【作用】封止用接着剤として紫外線硬化接着剤を用いたことにより、硬化時間が短時間化し、エレクトロクロミック電極表面への侵入が防止されると共に、硬化接着剤の耐久性にも優れる。また、本発明の固体薄膜電解質は、環境温度、例えば、-10℃~30℃において十分なイオン導電性を有するため、作動温度範囲が広く、また電解質が柔軟性を有する固体状薄膜であるため、組立ておよび取扱いが容易である。従って、液漏れがなく、均質な厚さをもち、大面積の素子を与えることが容易にでき、また形状もさまざまに選ぶことが可能である。

【0024】

【実施例】図1に示す構造のエレクトロクロミック素子を作製した。固体電解質薄膜11としてポリエチレン微多孔膜中に、ポリエチレングリコールモノエーテルに電解質としてのトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを溶解させた電解質溶液を含浸したもので、厚みが4μm、イオン導電率が $2 \times 10^{-4} S/cm$ の特性を有するものを用いた。

【0025】EC電極14として、透明ガラス基板(ノンアルカリガラス、3mm厚)に上に形成した透明電極(ITO、厚み2000Å)13上に WO_3 を厚み3000Åに成膜した。対極16はガラス基板(ノンアルカリガラス、3mm厚)15上に透明電極(ITO、厚み2000Å)を成膜したものである。ガラス基板12、15間に固体電解質薄膜11を図1の如く挟持し、周囲をガラス基板、各構成電極層および電解質膜と親和性の良いウレタンアクリレート系接着剤でシ

ールした。図1のようなシール構造では、接着剤の粘度は3000センチストークスより高いものが望ましい。

【0026】比較のために、UV硬化接着剤に代えてエポキシ接着剤を用いて加熱硬化させた。硬化は25℃、30分であった。こうして得られた実施例及び比較例のEC素子特性比較を下記表に示す。ここに、シール性能は揮発性の高い溶媒、ここではベンシルシアナイドがシール可能であるか否か、試験を行った。硬化時間の測定はエ*

	UV硬化接着剤	エポキシ接着剤
シール性能	60℃, 800hr	60℃, 300hr
硬化時間	20秒	40分 (40℃)
電極へのしみ込み	無	有
はがれ特性	良 好	やや不良

【0028】

【発明の効果】本発明によるEC素子では、シールが短時間で硬化するためEC電極への接着剤のしみ込みが防止され、動作不能領域は発生せず、また硬化性が優れ、長期耐熱シール性、耐光性等の耐久性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例のエレクトロクロミック (EC) 素子の断面図である。

【図2】EC素子の断面図である。

* ポキシ系接着剤の場合は40℃で行った。硬化時間は剪断強度が 50kgf/cm² に達した時間とした。高温硬化型のエポキシ接着剤はエレクトロクロミック素子の性能を低下させるので好ましくない。従って常温硬化型の接着剤を用いることになるため、硬化時間が長くなり、電極層への染み込みも多くなる。

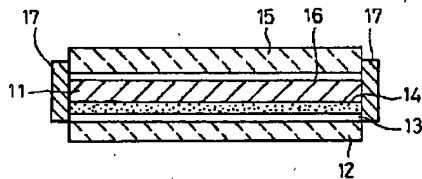
【0027】

【図3】EC素子の断面図である。

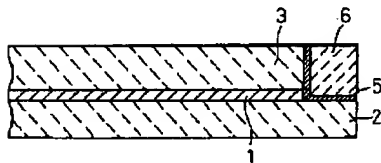
【符号の説明】

- 11…固体電解質薄膜
- 12…ガラス基板
- 13…透明電極
- 14…EC電極(WO₃)
- 15…ガラス基板
- 16…対極
- 17…シール

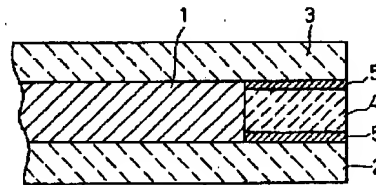
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 向田 久美子

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内